

3. Mikroanalytische Verfahren der Rb/Sr-Isotopenuntersuchungen

Die Probenpunkte der Rb/Sr-Isotopenanalysen sind wesentlich größer als die 2 µm großen Messpunkte der chemischen Analysen an der Mikrosonde. Die isotochemischen Untersuchungen von Mikroproben benötigen eine größere Menge an Probenmaterial, da sowohl Rubidium als auch Strontium in deutlich geringeren Konzentrationen in den Mineralen vorhanden sind als die Hauptelemente. Beide Verfahren zur chemischen bzw. isotochemischen Charakterisierung der Hellglimmer konnten deshalb nicht in derselben Dimension, an ein und demselben Punkt im Dickschliff durchgeführt werden, sondern waren nur nacheinander und an ähnlichen Positionen möglich. Sehr geringe Korngrößen aller Hellglimmerpopulationen ließen nicht zu, für die Isotopenmikroanalytik einzelne Hellglimmerindividuen zu wählen. Die Hellglimmermikroproben enthielten demnach stets mehrere, unmittelbar benachbarte Einzelindividuen ähnlicher Gestalt und Orientierung. Mineralphasen aus der Probe St2633 wurden mit der Mikrosonde untersucht, bevor aus ihnen Mikroproben für Rb/Sr-Mikroanalysen entnommen wurden. Hier konnten an ein und demselben Korn beide Analysenformen durchgeführt werden, da die Größe der Epidote von über einem Millimeter zunächst eine chemische Charakterisierung und anschließend eine ebenfalls eindeutige Beprobung und isotochemische Untersuchungen jener Epidotkristalle begünstigte.

3.1 Die Separation der Mikroproben

Die gezielte Separation von Mikroproben aus Dickschliffen kann, entgegen zu herkömmlichen Techniken, unter Berücksichtigung der mikrostrukturellen Position textuell kontrolliert vollzogen werden und sichert somit genaue Kenntnis über die Herkunft jeder einzelnen Mikroprobe, deren individuelle Lage im Schliff und die Orientierung bezüglich benachbarter Mineralphasen. Dies ist für die Dateninterpretation von besonderer Bedeutung. Eine lückenlose Dokumentation der Entnahmestrategie wird durch eine mit dem Mikroskop verbundene Digitalkamera gewährleistet. Die Auswahl der Entnahmestellen erfolgte anhand sowohl mikrostruktureller als auch kompositioneller Kriterien. Mit einem am Mikroskop befestigten Mikrodiamantbohrer (Abbildung II-2) können ausgewählte Bereiche aus den aufgeklebten Gesteinsscheiben variierender Dicke gefräst werden. Aufgrund der Bohrungsgeometrie und der Feinkörnigkeit ist es aber nicht möglich Profile durch einzelne Mineralindividuen zu legen (Abbildung II-3). Die Mineralseparate wurden anschließend verlustfrei aus den Dickschliffen gebrochen; ihre Fixierung am Objektträger mit Wachs lässt sich leicht lösen. Die jeweilige Bohrlochform kann den Mineralumrissen genau angepasst werden, so dass eine Nachpräparation, zum Beispiel picken per Hand, weitestgehend vermieden werden konnte, was sonst bei den

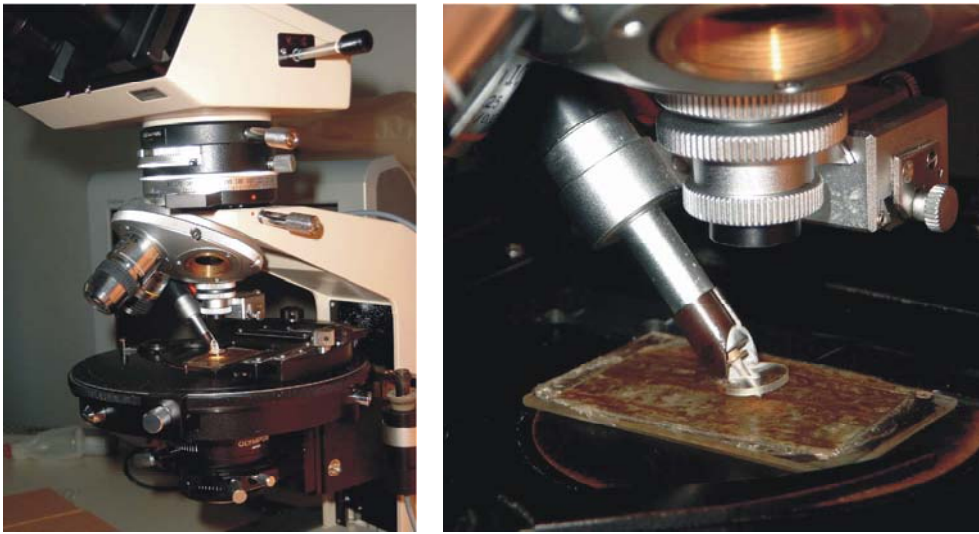


Abbildung II-2: Petrographisches Mikroskop mit Diamantbohrer (links). Der Gesteinsdickschliff wird dem fixierten Diamantbohrer (rechts) entgegengeführt und unter ihm hin und her bewegt. Das Herausfräsen der Mikroproben kann durch das Mikroskop beobachtet und mit einer Digitalkamera dokumentiert werden.

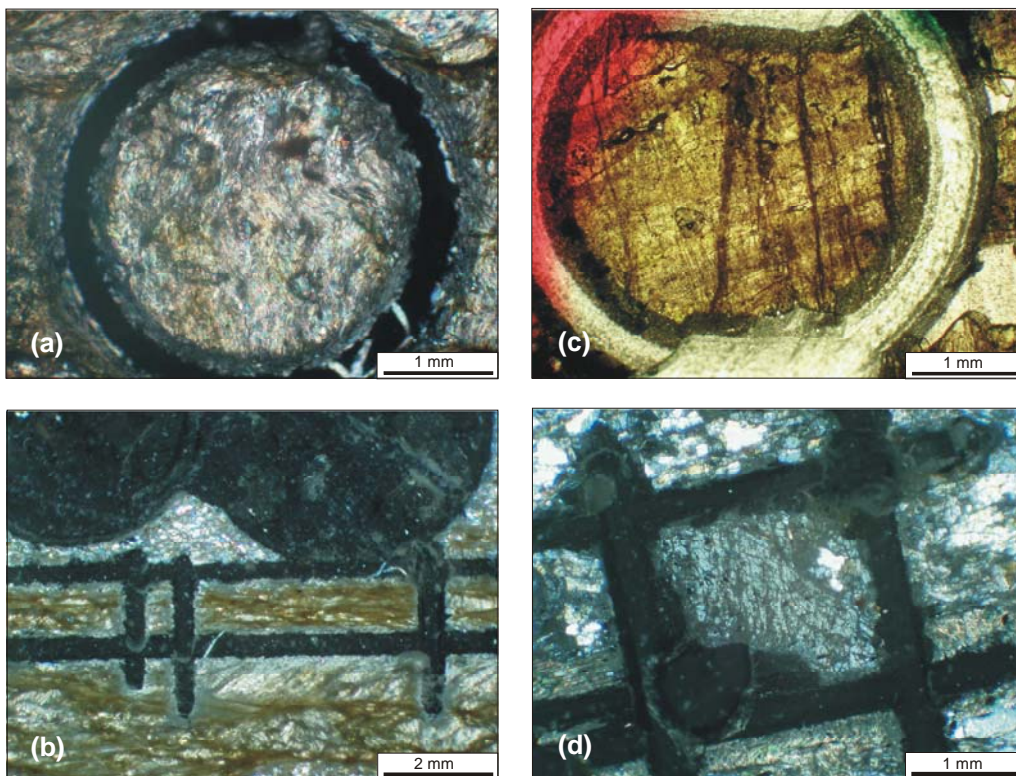


Abbildung II-3: Durchlichtbilder von Dickschliffen mit Bohrlöchern vor der Entnahme der Mikroproben. (a) S_1 -Hellglimmerpopulation, (b) S_2 -Hellglimmerpopulation, (c) Epidot, (d) Albit. (a), (b) und (c) mit gekreuzten Polarisatoren.

geringen Mengen unvermeidlich zu Verlust von wertvollem Material führen würde. Nach der Entnahme werden alle Separate mechanisch zerkleinert und auf Verunreinigungen unter dem Binokular überprüft.

3.2 Calcitabschluss

Alle calcithaltigen Proben unterschiedlicher Lithologien (siehe Tabellen 1a und 1b) wurden für die Bestimmung der Strontiumkonzentration und der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Calciten herangezogen. Dazu wurden je Probe zwei bis acht Mikroproben mit einem Durchmesser von 200 - 1000 μm aus 30 - 200 μm dicken Schlifflinien entnommen. Die Auswahl der Probenpunkte erfolgte so über den Schliff verteilt, dass sowohl aus isolierten Calcitclustern als auch aus der direkten Nachbarschaft glimmerreicher Regionen Mikroproben entnommen wurden. Das Wachs, welches bei der Schlifffreipräparation Verwendung fand, wurde in ca. 48 Stunden mit Aceton von der Unterseite der Mikroproben gelöst und anschließend durch mehrere Spülungen mit destilliertem Wasser entfernt. Die so gereinigten Mikroproben wurden im Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Da in den Proben Calcit stets xenomorph, interlobat oder als Zwickelfüllungen u. a. neben rekristallisiertem Quarz existiert, enthielten die erbohrten Extrakte meist ebenfalls Silikate. Eine präzise Einwaage der Calcitproben war in dieser Vergesellschaftung nicht möglich. Diese polyphasen Mikroproben wurden mit jeweils 100 μl ultrareiner Essigsäure (Ultrax CH_3COOH) versetzt bis keine Gasbildung mehr erfolgte und Calcit vollständig gelöst war. Für alle Prozeduren im Labor wurden ultrareine Chemikalien verwendet, die dafür hergestellt werden und unter ständiger Kontrolle stehen. Durch Zentrifugieren und Dekantieren per Pipette wurde die Calcitlösung von feinsten, submikroskopischen Silikatrückständen getrennt und die Calcitlösung eingedampft. Diese nun reinen Calcitrückstände wurden mit 6M HCl in Chloride überführt. Lithologiespezifische Strontiumkonzentrationen in Calciten wurden an wenigen, extra aufbereiteten Mikroproben ermittelt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Extrakte reine Calcitphasen darstellen; Silikateinschlüsse wurden aufwändig unter dem Mikroskop entfernt. Auch diese Mikroproben wurden wie oben beschrieben mit Aceton vom Wachs befreit und nach dem Trocknen (bei 80°C) unter Verwendung einer Mikrowaage mit einer Messgenauigkeit von unter 0,1 μg eingewogen (Tabellen 11 - 14). Für die Isotopenverdünnungsmethode wurden die gewogenen Calcitmikroproben mit Rubidium- und Strontiumspike versetzt. Der Strontiumspike ist eine Isotopenvergleichslösung, die zu 99,9 % aus ^{84}Sr besteht. Bedingt durch die eingeschränkte Wiegegenauigkeit für Gesamtmenge größer 2 g ist das Minimalvolumen der Spikezugabe 5 μl . Das für Messungen ideale Verhältnis $^{86}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ mit dem Wert 1 in der Probe-Spike-Mischung konnte somit nicht immer erreicht werden, auch nicht für silikatische Proben, was sich aber innerhalb des analytischen Gesamtfehlers als wenig ausschlaggebend erwies. Die mit Rb- und Sr-Spike versetzten Calcitproben wurden mit ultrareiner Essigsäure gelöst und mit 6M HCl in Chloride überführt.

3.3 Silikataufschluss

Die Entnahme der silikatischen Mikroproben konzentrierte sich auf strukturell prägnante Bereiche. In Gesteinsproben mit textuell unterscheidbaren Mikrostrukturen, z. B. S_1 und S_2 (siehe Teil I), wurden Mikroproben entnommen, die nach optischen Kriterien eindeutig der jeweiligen Orientierung zuzuordnen waren. In den Hellglimmerbahnen der Gesteinsproben St2641 und St2675 lassen sich makroskopisch und unter dem Polarisationsmikroskop S_1 - und S_2 -Populationen unterscheiden. Aus diesen wurden jeweils mehrere Mikroproben erbohrt und nach S_1 und S_2 unterteilt. In den Gesteinsproben, wo diese Unterscheidung nicht eindeutig war (MW02-25) bzw. nur eine strenge S_2 -Foliation zu finden ist (MW02-01 und MW02-22), wurden die mehrere Hellglimmerproben zum einen entlang nur einer Foliationsbahn und zum anderen aus verschiedenen Foliationsbahnen entnommen, um somit eine möglichst große Probenvielfalt bezüglich der strukturellen Position im Mineralverband zu erhalten. Alle Entnahmepunkte wurden mit der Digitalkamera aufgenommen und im Schliff gekennzeichnet, um die jeweilige Position und angrenzende Phasen für die Dateninterpretation zu dokumentieren. Die Mindestgröße aller Hellglimmermikroproben wird zunächst, mehr als bei den sehr strontiumreichen Calcitproben, von abgeschätzten Rubidium- und Strontiumgehalten der Hellglimmer bestimmt. Die Mindestgröße sollte so gewählt werden, dass der Gesamtgehalt an Rubidium und Strontium dieser Mikroprobe eine optimale Messgenauigkeit der Isotopenverhältnisse gewährleisten kann. Jedoch stellten sich die geringe Korngröße und die mikrostrukturellen Eigenschaften der Mineralvergesellschaftungen, wie sehr dichten Verwachsungen mit fremden Mineralphasen, eher als größenlimitierend heraus. Die Probengröße der Hellglimmer und Epidote variierte zwischen 2 mm und 200 μm (Abbildung II-3) mit Dicken von 50-25 μm . Dies ergab Einwaagen zwischen 10 und 989 μg (Tabellen 11 bis 14). Um Albit einwandfrei identifizieren zu können, konnten ausschließlich Dünnschliffe, 25 μm dick, zur Beprobung verwendet werden. Die Albitproben besaßen teilweise Durchmesser kleiner 200 μm . Nach der Entnahme wurden die silikatischen Proben mechanisch zerkleinert und mit Aceton vom

Wachs befreit. Danach wurden sie mit destilliertem Wasser mindestens fünfmal gewaschen und anschließend getrocknet. Für die Isotopenverdünnungsmethode wurden alle Proben mit Rubidium- und Strontiumspike versetzt. Die mit Spike versetzten Silikate – Albit, Epidot und Hellglimmer wurden gleich behandelt – wurden mit 100 μl HF und 33 μl HNO_3 gelöst. Die Lösungen wurden von kleinsten opaken Rückständen befreit, eingedampft und zunächst mit 6M HCl in Chloride überführt.

3.4 Ionenchromatographische Trennung

Die Trennung von Rubidium und Strontium aller Chloridlösungen aus den jeweiligen Karbonat- bzw. Silikataufschlüssen erfolgte mit Hilfe eines ionenchromatographischen Verfahrens (Abbildung II-4). Dazu wurden die Chloridlösungen über spezielle Kationenaustauschsäulen aus Quarzglas bzw. Teflon gegeben, die mit jeweils 0,36 cm^3 DOWEX 50x8-400 Harzgranulat gefüllt wurden. Die Eichung des Trennungsalgorithmus für die Mikroproben erfolgte am Alfred-Wegener-Institutes in Potsdam. Rubidium und Strontium werden bei der Trennung über ionenchromatographische Austauschsäulen zeitlich getrennt voneinander entnommen und die Rb- und Sr-Abgriffe anschließend eingedampft.

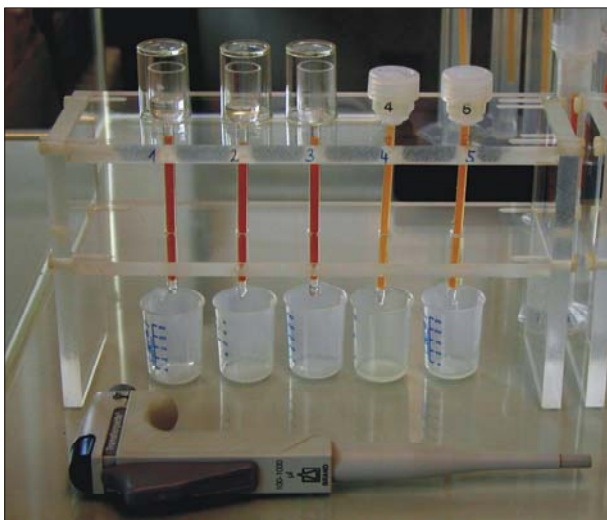


Abbildung II-4: Laboranordnung der ionenchromatographischen Trennung im Reinraum (oben) speziell entworfen für die Aufschlüsse der Mikroproben. Die Trennung von Rubidium und Strontium erfolgt über ionenchromatographischen Austauschsäulen aus Quarzglas (unten links Säulen 1 bis 3) und Teflon (Säulen 4 und 5), hier zu sehen während eines Reinigungszyklusses.

Diese Rubidium- und Strontiumkonzentrate wurden in 1 µl HNO₃ gelöst und einzeln mit TaF₅ auf eine Seite von Rheniumdoppelbändchen geladen. Aufgrund der sehr niedrigen Gehalte musste stets die gesamte Menge an Rubidium bzw. Strontium aufgebracht werden, weshalb keine Wiederholung der Messung an demselben Konzentrat möglich war.

3.5 Messung der Isotopenverhältnisse und Datenqualität

Die Messungen der Isotopenverhältnisse erfolgten mit einem Thermo-Ionen-Massen-Spektrometer (TIMS) Finnigan MAT261 an der Freien Universität Berlin. Die Verwendung von Doppelfilamenten hat sich als geeignet erwiesen, da so die Isotopenfraktionierung bei der Evaporation des Strontiums und auch vermutlich auch des Rubidiums sehr viel geringer ist als bei der Einfilamenttechnik. Der Probenstrom kann besser stabilisiert werden und garantiert dadurch Isotopenverhältnismessungen mit kleinen Fehlern. Am gespickten Strontiumabgriff einer jeden Probe wurde das ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr und am gespickten Rubidiumabgriff das ⁸⁷Rb/⁸⁵Rb gemessen. Anhand des Rb-Gehaltes und des ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr einer Mikroprobe wurden die Isotopenverhältnisse ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr und ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr von Calcit, Epidot, Albit, Amphibolen und Hellglimmer berechnet. Alle Ergebnisse sind in den Tabellen 10 bis 14 aufgeführt. Der analytische Fehler der Messungen von Isotopenverhältnissen am TIMS wird weitestgehend durch den Gesamtgehalt an Rubidium und Strontium in den Mikroproben bestimmt. In Calcit und Epidot wurden Strontiumkonzentrationen von über 600 ppm ermittelt. So können selbst bei geringen Einwaagen von Calcit oder Epidot sehr kleine Fehler (2σ_m von 0,0012 – 0,038%) bei der Messung von ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr erreicht werden.

Der externe Fehler, als Ausdruck für die Reproduzierbarkeit der Messungen, war dabei meist kleiner als der Messfehler. Über den gesamten Messzeitraum wurden für den Standard SRNBS 987 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Werte von 0,710271 ± 37 (2σ) gemessen. Die Rubidiumkonzentration in Epidot und Calcit ist erwartungsgemäß sehr niedrig. Dies und sehr kleine ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr von Calcit und Epidot zeigen, diese Proben waren nicht durch rubidiumreiche Phasen, wie z. B. Hellglimmer, verunreinigt. Um das Ausmaß einer Kontamination im Laufe der Laborversuche zu werten, wurden Gesamtprozedurnullwerte (Blanks) angefertigt. Diese hielten sich stets unterhalb 3 - 51 pg für alle Strontiumproben bzw. waren niedriger als 4 - 55 pg für Rubidium. Diese kleinen Mengen an Blank stellten selbst für die geringen Rubidium- und Strontiumgehalte der Mikroanalytik einen zu vernachlässigenden Eintrag dar und verlangten somit keine Korrektur der gemessenen Isotopenverhältnisse. Die Probennahmetechnik und Aufbereitung im Labor erweist sich als erfolgreich.

Abbildung II-5 greift noch einmal die Darstellung von Dickschliffen mit Probenentnahmepunkten auf (vergleiche Teil I). Sie veranschaulicht, wie den Punkten der Mikroprobenentnahme innerhalb eines Schliffes die Ergebnisse der Altersbestimmung eindeutig zugeordnet werden konnten. Dadurch und unter Zuhilfenahme der Dünnschliffbilder können die Alterswerte der Mineralpopulationen unter Berücksichtigung der Position, der Orientierung sowie der angrenzenden Mineralphasen betrachtet werden. Alle ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr, sämtliche Alterswerte und ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Initiale wurden mit Hilfe des Programms Isoplot/Ex Version 2.2 (Ludwig, 2000) bzw. Version 3.0 (Ludwig, 2005) berechnet.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind ebenfalls in den Tabellen 11 bis 14 aufgelistet. Für Hellglimmer wurden meist hohe ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr ermittelt, weshalb die Alter, mit den Mineralpaaren Hellglimmer-Calcit berechnet, sehr solide sind. Da alle ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr von Calcit innerhalb eines Schliffes nur innerhalb geringer Fehlergrenzen variieren (vergleiche Abbildung I-10 und Tabellen 10a, 10b und 10c), sind die ermittelten Hellglimmeralter identisch, unabhängig davon, welche einzelne Calcitzusammensetzung zur Altersberechnung herangezogen wurde.

In den Tabellen 11 bis 14 sind Mineralalter angegeben, die mit Mittelwerten der Rubidium- und Strontiumzusammensetzung der Calcite bestimmt wurden. Berechnungen von Mineralaltern und initialen ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mit Albit-Hellglimmer-Paaren ergeben in Abhängigkeit vom analytischen Fehler der Albitanalysen ähnliche Alterswerte wie mit Calcit-Hellglimmer-Paaren desselben Schliffes (vergleiche Teil I). Es ist auszuschließen, dass die auffällige Variation der Alterswerte innerhalb einer Gesteinsprobe von analytischen Faktoren beeinflusst wird. Es besteht keine Korrelation zwischen Strontiumkonzentration und ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Eine Kontamination kann demzufolge ausgeschlossen werden bzw. hat keinen Einfluss auf ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Die Höhe der Alterswerte ist unabhängig von der Rubidiumkonzentration in der Hellglimmermikroprobe bzw. deren ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr. Eine höhere ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr sind stets an höhere ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr gekoppelt, was sich aus der zeitbezogenen Anreicherung von radiogenem ⁸⁷Sr* erklärt. Dies wird in Abbildung II-6 ersichtlich. Die Ergebnisse der Hellglimmer einer Gesteinsprobe liegen nicht auf einer horizontalen Linie.

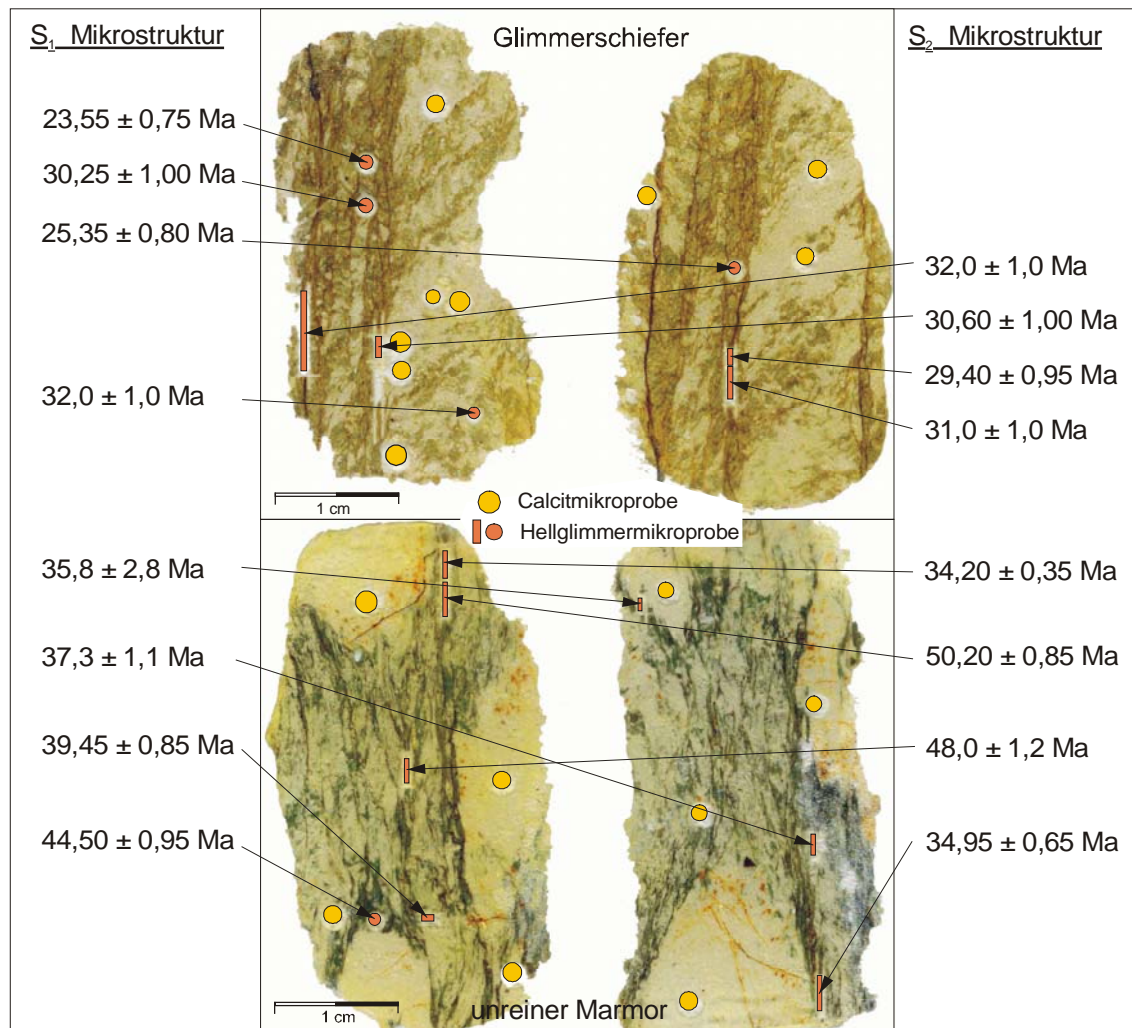


Abbildung II-5: Durchlichtaufnahmen je zweier Dickschliffe unterschiedlicher Gesteinsproben (oben: Glimmerschiefer St2641, unten: unreiner Marmor St2675). Die Entnahmestellen der Calcitproben sind gleichmäßig über den Schliff verteilt. Die Hellglimmermikroproben wurden unter Berücksichtigung ihrer textuellen Eigenschaften entnommen. Den Entnahmestellen der Hellglimmerpopulationen sind die Ergebnisse der Altersbestimmung zugeordnet.

Die Variation der Alterswerte innerhalb einer Gesteinsprobe lässt sich somit nicht mit Variationen des Rubidiumgehaltes der Hellglimmermikroproben erklären. Die Ergebnisse aller Hellglimmermikroproben innerhalb einer Gesteinsprobe bilden auch unabhängig von der lithologiespezifischen Calcitzusammensetzung keine, wie auch immer positionierten Isochronen, die von den $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ aller Hellglimmermikroproben einer Gesteinsprobe definiert würden (Abbildung II-6). Es ist demnach keine initiale Strontiumzusammensetzung nachzuweisen, die bei der Berechnung der Mineralalter bezüglich einer Probe für alle Hellglimmermikroproben zu nahezu identischen Beträgen führte. Eine weitere Frage muss der Interpretation der Alterswerte vorausgestellt werden: inwieweit hat der initiale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Wert Einfluss auf die Alterswerte, und welche Alterswerte ergäben sich aus einer Änderung des initialen Wertes, welche Differenzen? Die Alterskalkulation mit einem Wert für das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initial von beispielsweise 0,708, was einer mittleren Strontiumzusammensetzung von Meerwasser der letzten 300 Ma entsprechen würde, ergibt zwar leicht veränderte Absolutwerte der Mineralalter der einzelnen Mikroproben, doch bleiben die absoluten Differenzen nahezu und die Relationen der Altersunterschiede innerhalb einer Proben absolut erhalten (Abbildung II-6). Die relativen Altersunterschiede sind somit weitestgehend unabhängig vom $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initial. Die Ursachen der Variation der Alterswerte, sind demnach nicht analytischer Natur; die Diskussion der Altersvariation und Interpretationsansätze dazu ist in Teil I zu finden.

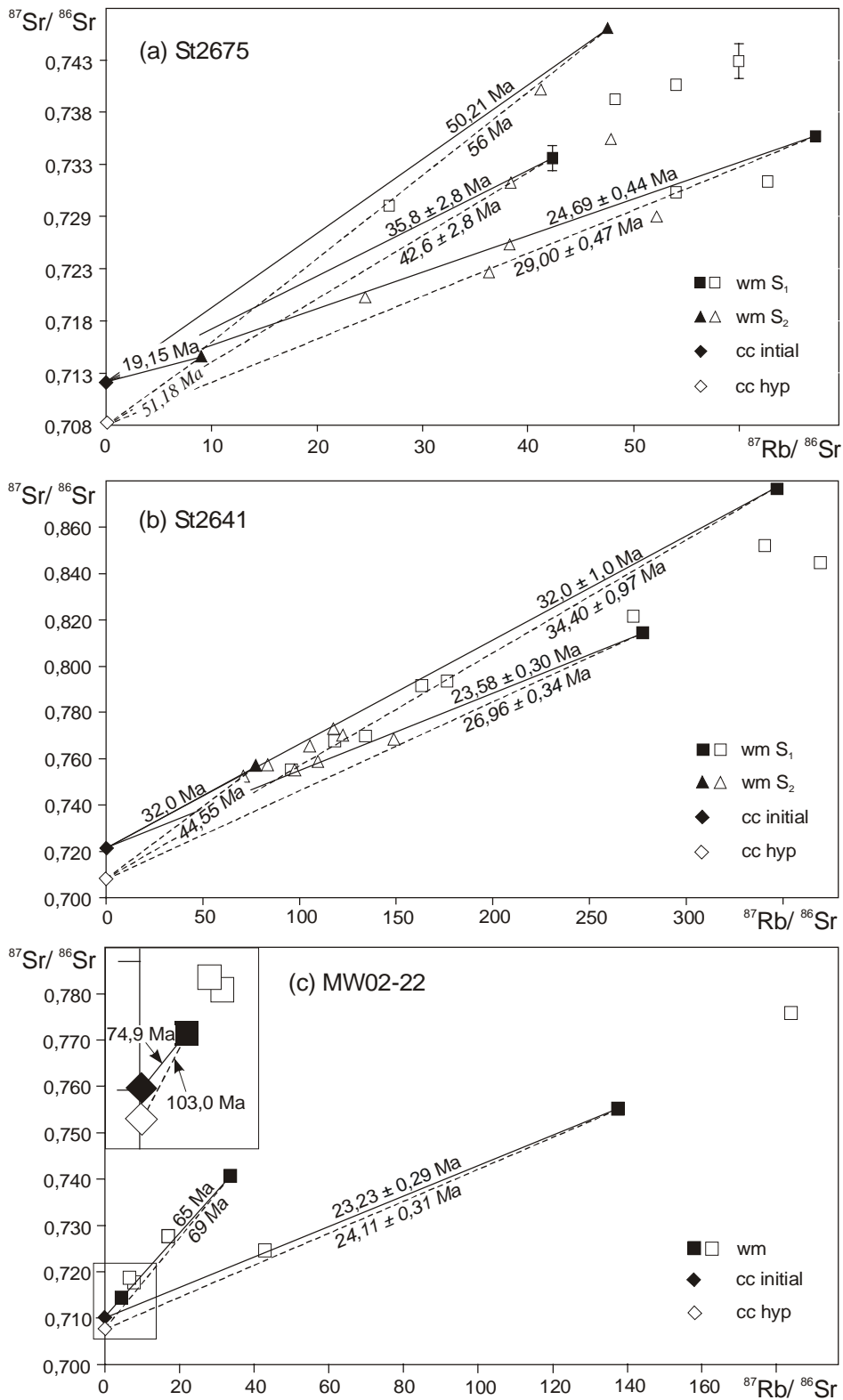


Abbildung II-6: Die Abbildungen (a) bis (c) zeigen die Ergebnisse der Isotopenanalysen von Hellglimmer (wm) und Calcit (cc) im Diagramm $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Wenn nicht durch Balken angegeben, liegen die $2\sigma_m$ -Fehler innerhalb der Symbolgröße. Anhand von Beispielen (gefüllte Figuren) wird gezeigt, inwieweit sich die Alterswerte ändern, wird ein hypothetisches $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initial (cc hyp) von 0,708 zur Berechnung der Alterswerte verwendet. Ein $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ von 0,708 repräsentiert einen Mittelwert der Strontiumzusammensetzung von Meerwasser der letzten 300 Ma (vergleiche Teil I). Bei hohen $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (siehe (a) und (b)) ändert der resultierende Alterswert kaum. Die relativen Altersunterschiede innerhalb einer Probe bleiben erhalten. Nur sehr niedrige $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ bedingen (b) und (c) merkliche Änderungen der absoluten Alterswerte. Die Altersdifferenzen werden größer. Die Relationen jedoch bleiben erhalten. Der analytische $2\sigma_m$ -Fehler bedingt stets deutlich niedrigere Altersdifferenzen als die Verwendung des hypothetischen Initials.